

COMPOUND OXIDE FOR ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILLER

Patent Number: JP58223618
Publication date: 1983-12-26
Inventor(s): YAMADA KOUICHI; others: 01
Applicant(s): SUMITOMO ARUMINIUMU SEIREN KK
Requested Patent: ☐ JP58223618
Application Number: JP19820102511 19820614
Priority Number(s):
IPC Classification: C01F17/00; C01F11/00; C01G51/00; C08K3/22
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide an electrically conductive filler stable to light and pressure (i.e. free from variation of specific resistance and discoloration, etc.), and composed of a lanthanum-strontium-cobalt compound oxide having a specific composition.

CONSTITUTION: The compound oxide of formula (x is 0.3-0.6) having perovskite crystal structure, and having a specific resistance of $\leq 1 \text{ } \Omega \text{ cm}$ in powdery state. The compound oxide can be prepared by dissolving lanthanum nitrate, strontium nitrate and cobalt nitrate in water at atomic ratios (La:Sr:Co) of about 0.5:0.5:1, adding sodium hydroxide little by little to the solution, washing the precipitate, drying at about 90 deg.C for about 24hr, and pulverizing the dried product.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—223618

⑤ Int. Cl.³
C 01 F 17/00
11/00
C 01 G 51/00
C 08 K 3/22

識別記号
CAH

庁内整理番号
6765—4G
7106—4G
7202—4G
7342—4J

④ 公開 昭和58年(1983)12月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 導電性フィラー用複合酸化物

⑯ 発明者 堀ノ内和夫

新居浜市一宮町2丁目2番121号

⑰ 特願 昭57—102511

⑱ 出願 昭57(1982)6月14日

⑲ 出願人 住友アルミニウム製錬株式会社

⑳ 発明者 山田興一

大阪市東区北浜5丁目15番地

新居浜市星越町11番26号

明 細 書

1. 発明の名称

導電用フィラー用複合酸化物

2. 特許請求の範囲

1) 一般式 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (式中、 x は $0.3 \leq x \leq 0.6$ である) で示される導電性フィラー用複合酸化物。

2) 粉末状態で測定した比抵抗が $1 \Omega cm$ 以下である特許請求の範囲第1項記載の導電性フィラー用複合酸化物。

3) La , Sr , Co の原子を含有する塩を水溶液中に均一に溶解し、次いでアルカリ性物質を添加中和して沈殿物を析出せしめ、該析出物を伊過水洗後焼成することによって得られる特許請求の範囲第1項および第2項記載の導電性フィラー用複合酸化物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は導電性フィラーに関するものであり更に詳細には光や圧力により比抵抗値や着色の変化のない導電性フィラーに関するものである。

従来、高分子材料を用いる場合には、その本来有する電気絶縁特性のため生ずる静電気の防止策について種々対策が提案、実施されている。その一方法として高分子材料中に適当な導電性物質(多くの場合炭素)を練り込み充填する方法がある。しかしながら炭素やその他有機物をフィラーとして使用する場合には高分子材料の特性中、特に耐衝撃性を低下する等の不都合を有するため、最近では酸化亜鉛、酸化錫等の無機質酸化物をフィラーとして使用する提案がなされている。該無機質酸化物の添加は高分子材料の耐衝撃性については悪影響を及ぼすことはないが、該酸化物フィラーが導電性を有するが故に、その結晶構造の中に不安定な原子価状態の原子を有しており、そのためか光、圧力等によってその比抵抗値や着色等が変化するという欠点を有することが分った。

かかる事情下に鑑み本発明らはマトリックスである高分子材料の耐衝撃性を低下せしめず、かつ光や圧力により比抵抗値や着色の変化のない

い導電性フィラーを見い出すべく鋭意検討を行った所、特定構造を有する複合酸化物、特に共沈法で取得された複合酸化物は上記目的をすべて満足し得る導電性フィラーとなることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、一般式 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (式中、 x は $0.3 \leq x \leq 0.6$ である) で示される導電性フィラー用複合酸化物を提供するにある。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (式中、 x は前記と同じ) で示される複合酸化物はペロブスカイト型化合物の結晶構造を有し、その単結晶あるいは焼結体が低い比抵抗値 (室温、 $1 \sim 5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$) を有することはよく知られている。それにもかかわらず該複合酸化物が今日まで高分子材料の導電性フィラーとして使用されていなかったのは該複合酸化物の結晶あるいは焼結体の有する比抵抗値からフィラー用として使用される際の粉体が所望の比抵抗値を保有するものであるかは一般に酸化物の粉体粒子間の接触抵抗はきわめ

て大きいという知見からは到底想到しえないものであったためと推測される。

本発明に用いる導電性フィラー用複合酸化物は一般式 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (式中、 x の範囲は前記と同じ) で示され、好ましくは粉末状態で測定した比抵抗が $1 \Omega \text{cm}$ 以下の物性を有するものであれば適当に使用でき、その製法についても特に限定されないが、La, Sr, Co 原子を含有する塩、例えば塩化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等を水溶液中に均一に溶解した後、アンモニア、尿素、苛性ソーダ等のアルカリ性物質を添加、沈澱を生成せしめ、この沈澱物を濾過水洗後焼成する方法、あるいは La_2O_3 , SrO , CoO 等の酸化物を出発物質として所定割合に混合後焼成し、次いで粉砕する方法等が挙げられるが特に前記方法を採用する場合には得られる水酸化物の一次粒子径が小さく、焼成後粉砕することによって簡単に均一な微粒子が得られ、かつ合成時に酸化物を出発物質とする場合に比較し低温で生成し得るためか粉末表面が電気的に活

性な粉体が得られる。このため高分子材料のフィラーとして適用した場合には粉末間の接触抵抗の低いものが得られるのでかかる方法により取得される複合酸化物粉末は特に推奨しうるものである。

又、本発明の複合酸化物が光や圧力に対し安定な理由は、該複合酸化物がペロブスカイト構造で、結晶構造が極めて安定であるためと推測される。

以上詳述した如く本発明の導電性フィラーは簡単な方法により安定して取得しえて、かつ粉末状態で高分子材料中への分散能がすぐれ、かつ比抵抗値が低く、更に光、圧力による比抵抗値の上昇や着色の変化等も殆んどなく、耐衝撃性の低下もなく、本発明はきわめて秀でた導電性フィラーを提供するものである。

以下本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例により限定されるものではない。

尚、本明細書において粉末状態で測定した比

抵抗値とは、側面を熱線した粉末成形用金型に粉末を充填し、 600 kg/cm^2 加圧下で測定した抵抗値から算出したものである。

実施例

出発物質として硝酸ランタン、硝酸ストロンチウム及び硝酸コバルトを用いて、水溶液中の原子比が $\text{La} : \text{Sr} : \text{Co} = 0.5 : 0.5 : 1$ となるように混合溶解した。この溶液に苛性ソーダを少量ずつ添加して中和反応を行ない沈澱物を生成せしめた。生成した沈澱物は減圧濾過後、温水で十分洗浄した。このようにして得られた水酸化物のケーキを 70°C で一昼夜乾燥した後、振動ミルで2時間粉砕した。

このようにして得られた粉末は黒色で、中心粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 、粉末の比抵抗は $0.5 \Omega \text{cm}$ であり、X線回折の結果 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 複合酸化物であった。

得られた複合酸化物粉末を20重量部ポリエチレン中に練り込み充填してポリエチレンシートを得た。得られたポリエチレンシート

の比抵抗は $10^5 \Omega\text{cm}$ であり、このフィラーが静電気防止に有効であることが分った。

また上記複合酸化物粉末の加圧力による、あるいは光による経時変化を調査すべく光照射下乳鉢中で10分間摩砕したところ粉体の変色はなく、粉末の比抵抗も $0.5 \Omega\text{cm}$ で、圧力、光に対して安定であることが立証された。

比較のため市販の導電性フィラー用酸化亜鉛（中心粒径 $1 \mu\text{m}$ 、粉末の比抵抗値 $10^2 \Omega\text{cm}$ ）を上記と同様に摩砕したところ粉末は白色から淡黄色に変色し、又粉末の比抵抗値は $10 \Omega\text{cm}$ に変化していた。

このことから本発明の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ よりなる複合酸化物粉末は導電性フィラーとして優れていることが明らかである。